

1745

1700

0430

0460

PATENT APPLICATION

4-06-01

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Kenji NAKAI et al.

Application No.: 09/977,214

Filed: October 16, 2001

Docket No.: 110753

For: NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION SECONDARY BATTERY

CLAIM FOR PRIORITY

Director of the U.S. Patent and Trademark Office  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2001-030357, filed February 7, 2001.

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

  X   is filed herewith.

           was filed on            in Parent Application No.            filed           .

           will be filed at a later date.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

Thomas J. Pardini  
Registration No. 30,411

RECEIVED  
NOV 29 2001  
TC 1700

TJP/pmo

Date: November 8, 2001

OLIFF & BERRIDGE, PLC  
P.O. Box 19928  
Alexandria, Virginia 22320  
Telephone: (703) 836-6400

DEPOSIT ACCOUNT USE  
AUTHORIZATION  
Please grant any extension  
necessary for entry;  
Charge any fee due to our  
Deposit Account No. 15-0461



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月 7日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-030357

出 願 人

Applicant(s):

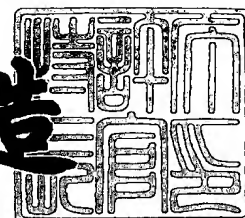
新神戸電機株式会社

RECEIVED  
NOV 29 2001  
TC 1700

2001年 9月28日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3089544

【書類名】 特許願

【整理番号】 SKDP2K057

【提出日】 平成13年 2月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/00  
H01M 10/00

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町二丁目 8 番 7 号 新神戸電機株式会社内

    【氏名】 八木 陽心

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町二丁目 8 番 7 号 新神戸電機株式会社内

    【氏名】 中井 賢治

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町二丁目 8 番 7 号 新神戸電機株式会社内

    【氏名】 小石川 佳正

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町二丁目 8 番 7 号 新神戸電機株式会社内

    【氏名】 弘中 健介

【特許出願人】

    【識別番号】 000001203

    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町二丁目 8 番 7 号

    【氏名又は名称】 新神戸電機株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100104721

    【弁理士】

【氏名又は名称】 五十嵐 俊明

【電話番号】 03-5521-1661

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 057565

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 所定圧で内圧を開放する内圧開放機構を有する電池容器内に、正極活物質にマンガン酸リチウムを用いた正極と負極活物質に炭素材を用いた負極とをセパレータを介して配置した電極群を、非水電解液に浸潤させて収容したリチウム二次電池において、前記マンガン酸リチウムは、充電状態0%乃至100%間のX線回折による主要回折線の半値幅変化が25%以下であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記マンガン酸リチウムは、 $Li/Mn$ 組成比が0.55以上0.60以下であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記マンガン酸リチウムは、マンガンの一部が他の金属元素で置換されたことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はリチウム二次電池に係り、特に、所定圧で内圧を開放する内圧開放機構を有する電池容器内に、正極活物質にマンガン酸リチウムを用いた正極と負極活物質に炭素材を用いた負極とをセパレータを介して配置した電極群を、非水電解液に浸潤させて収容したリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウム二次電池は高エネルギー密度であるメリットを活かして、主にVTRカメラやノート型パソコン、携帯電話などのポータブル機器に使用されている。近年は電気自動車用や電力貯蔵用を目的とする、大形のリチウム二次電池の研究開発が活発に行われている。特に、自動車産業界においては環境問題に対応すべく、動力源としてモータを用いる方式の電気自動車や、動力源として内燃機関とモータの両方を用いるハイブリッド方式の電気自動車の開発が進められており、

その一部はすでに実用化されている。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、大形のリチウム二次電池を、例えば、電気自動車用電源に使用する場合には、1) 充電制御システムが故障したときの過充電時、2) 不慮の衝突事故によるクラッシュ時、3) 異物の突き刺し時、又は4) 外部短絡時、等の電池異常時でも、安全性の確保が必要である。すなわち、電池が異常状態に陥ったときの挙動が、人体に被害を与えないことは当然のことながら、自動車への損害を最小限に抑えることが重要な課題となってきた。

【 0 0 0 4 】

一方、大形のリチウム二次電池では、大電流充電、大電流放電がなされるので、小形民生用のリチウム二次電池で一般的に採用されているような、電池の内部圧力上昇に応じて作動する電流遮断機構（一種の切断スイッチ）を電池容器の内部に設けることは技術的に難しい。

【 0 0 0 5 】

本発明は上記事案に鑑み、異常時でも安全性を確保することができるリチウム二次電池を提供することを課題とする。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明は、所定圧で内圧を開放する内圧開放機構を有する電池容器内に、正極活物質にマンガン酸リチウムを用いた正極と負極活物質に炭素材を用いた負極とをセパレータを介して配置した電極群を、非水電解液に浸潤させて収容したリチウム二次電池において、前記マンガン酸リチウムは、充電状態 0 % 乃至 1 0 0 % 間の X 線回折による主要回折線の半値幅変化が 2 5 % 以下であることを特徴とする。

【 0 0 0 7 】

本発明では、リチウム二次電池が異常状態に陥ったときに、非水電解液と活物質合剤との化学反応により電池容器内で急激かつ大量のガスが発生し内圧を上昇させるので、この内圧を開放するために、電池容器に内圧開放機構が設けられて

いる。正極活物質に充電状態0%乃至100%間のX線回折による主要回折線の半値幅変化を25%以下としたマンガ酸リチウムを用いることにより、マンガ酸リチウムのスピネル結晶性の低下が抑制され熱的に安定な構造となり、電池異常時に、マンガ酸リチウムからのマンガ溶出及び酸素放出が抑制される。本発明によれば、電池異常時にマンガ酸リチウムからのマンガ溶出及び酸素放出が抑制されるので、マンガ-酸素の分解反応に伴って生じる発熱量を減少させることができ、内圧開放機構から穏やかに内圧を開放することができる。従って、異常時でも安全性を確保可能なりチウム二次電池を得ることができる。

## 【0008】

この場合において、マンガ酸リチウムのLi/Mn組成比を0.55以上0.60以下とすれば、量論組成(Li/Mn組成比=0.5)のときと比べ、電池異常時のマンガ溶出量を更に低減させることができ、発熱が起こりにくくなるので、安全性の向上にとって望ましい。このようなマンガ酸リチウムには、マンガの一部が他の金属元素で置換されたものも含まれる。

## 【0009】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明に係るリチウム二次電池を円筒型リチウム二次電池に適用した実施の形態について説明する。なお、円筒型リチウム二次電池の充電状態(State of Charge, 以下、SOCという。)は、放電状態(2.7V)を0%、満充電状態(4.2V)を100%と定義されている。

## 【0010】

## (正極)

正極活物質としてのマンガ酸リチウム100重量部に対し、導電剤として10重量部の鱗片状黒鉛と、結着剤として10重量部のポリフッ化ビニリデン(以下、PVDFという。)とを添加し、これに分散溶媒としてN-メチルピロリドンを添加、混練した正極合剤(スラリー)を、厚さ20 $\mu$ mの金属集電体のアルミニウム箔の両面に塗布した。その後、乾燥、プレス、裁断してアルミニウム箔を含まない正極活物質塗布部厚さ90 $\mu$ mの正極を得た。

## 【0011】

マンガン酸リチウムには、化学式  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  又は  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$  で表され（MはMnを置換した金属元素）、Li/Mn組成比（以下、Li/Mn比という。）が0.50以上0.60以下で、SOC0%乃至100%間のX線回折による主要回折線の半値幅変化が25%以下のものを使用した。半値幅の測定に使用した装置は、理学電機（株）製X線回折装置RINT1100K（自動データ処理システム付き）である。なお、マンガン酸リチウムは、適当なりチウム塩と酸化マンガンとを混合、焼成して合成することができるが、リチウム塩と酸化マンガンの仕込み比等を制御することによって所望のLi/Mn比とすることができる。

## 【0012】

## （負極）

負極活物質としての非晶質炭素粉末100重量部に対して、結着剤として10重量部のPVDFを添加し、これに分散溶媒としてN-メチルピロリドンを添加、混練した負極合剤（スラリー）を、厚さ10 $\mu\text{m}$ の圧延銅箔の両面に塗布した。その後、乾燥、プレス、裁断することにより圧延銅箔を含まない負極活物質塗布部厚さ70 $\mu\text{m}$ の負極を得た。

## 【0013】

## （電池の作製）

図1に示すように、作製した正極と負極とを、これら両極が直接接触しないように、厚さ40 $\mu\text{m}$ のポリエチレン製セパレータを介して捲回して電極群6を作製した。捲回の中には、ポリプロピレン製の中空円筒状の軸芯1を用いた。このとき、正極リード片2と負極リード片3とが、それぞれ電極群6の互いに反対側の両端面に位置するようにした。

## 【0014】

正極リード片2を変形させ、その全てを、電極群6の軸芯1のほぼ延長線上にある正極集電リング4の周囲から一体に張り出した鍔部周面付近に集合、接触させた後、正極リード片2と鍔部周面とを超音波溶接して正極リード片2を鍔部周面に接続した。一方、負極集電リング5と負極リード片3との接続操作も、正極集電リング4と正極リード片2との接続操作と同様に実施した。その後、正極集



電リング 4 の鋳部周面全周に絶縁被覆を施し、電極群 6 をニッケルメッキが施されたスチール製の電池容器 7 内に挿入した。

#### 【0015】

負極集電リング 5 には予め電氣的導通のための負極リード板 8 が溶接されており、電池容器 7 に電極群 6 を挿入後、電池容器 7 の底部と負極リード板 8 とを溶接した。一方、正極集電リング 4 には、予め複数枚のアルミニウム製のリボンを重ね合わせて構成した正極リード 9 を溶接しておき、正極リード 9 の他端を、電池容器 7 を封口するための電池蓋 10 の下面に溶接した。電池蓋 10 には、電池の内圧上昇に応じて開裂する内圧開放機構としての開裂弁 11 が設けられている。

#### 【0016】

次いで、電極群 6 の全体を浸潤可能な所定量の非水電解液を電池容器 7 内に注入し、その後、正極リード 9 を折りたたむようにして電池蓋で電池容器 7 に蓋をし、カシメ封口することにより、容量 4.0 A h の円筒型リチウム二次電池 20 を得た。

#### 【0017】

非水電解液には、エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) とジエチルカーボネート (DEC) の体積比 1 : 1 : 1 の混合溶液中に 6 フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を 1 モル / リットル溶解したものをを用いた。

#### 【0018】

##### 【実施例】

次に、上記実施形態に従って作製した円筒型リチウム二次電池の実施例について説明する。なお、比較のために作製した比較例の電池についても併記する。

#### 【0019】

##### (実施例 1)

下表 1 に示すように、実施例 1 では、正極活物質に SOC 0 % 乃至 100 % 間の X 線回折による主要回折線の半値幅変化 (以下、本実施例では、単に、半値幅変化という。) が 6 % で、Li / Mn 比が 0.55 のマンガン酸リチウム (Li

1.  $0.6\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$ ) を用いて電池を作製した。

【0020】

【表1】

	正極活物質		
	組 成	Li/Mn 比	半値幅 変化 (%)
実施例 1	$\text{Li}_{1.06}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$	0.55	6
実施例 2	$\text{Li}_{1.06}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$	0.55	10
実施例 3	$\text{Li}_{1.06}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$	0.55	18
実施例 4	$\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$	0.60	25
実施例 5	$\text{Li}_{1.09}\text{Al}_{0.095}\text{Mn}_{1.805}\text{O}_4$	0.60	25
実施例 6	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	0.50	10
比較例 1	$\text{Li}_{1.06}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$	0.55	30
比較例 2	$\text{Li}_{1.06}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$	0.55	40
比較例 3	$\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$	0.60	32
比較例 4	$\text{Li}_{1.09}\text{Al}_{0.095}\text{Mn}_{1.805}\text{O}_4$	0.60	30

【0021】

(実施例 2、3)

表1に示すように、実施例2及び実施例3では、正極活物質に半値幅変化がそれぞれ、10%及び18%のマンガン酸リチウムを用いた以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0022】

(実施例 4)

表1に示すように、実施例4では、正極活物質に半値幅変化が25%で、Li/Mn比が0.60のマンガン酸リチウム ( $\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$ ) を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

【0023】

(実施例 5)

表1に示すように、実施例5では、正極活物質に半値幅変化が25%で、Li/Mn比が0.60であり、Mnの一部をAlで置換したマンガン酸リチウム ( $\text{Li}_{1.09}\text{Al}_{0.095}\text{Mn}_{1.805}\text{O}_4$ ) を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

## 【0024】

## (実施例6)

表1に示すように、実施例6では、正極活物質に半値幅変化が10%で、Li/Mn比が0.50のマンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

## 【0025】

## (比較例1、2)

表1に示すように、比較例1及び比較例2では、正極活物質に半値幅変化がそれぞれ、30%及び40%のマンガン酸リチウム ( $\text{Li}_{1.06}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$ ) を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

## 【0026】

## (比較例3)

表1に示すように、比較例3では、正極活物質に半値幅変化が32%で、Li/Mn比が0.60のマンガン酸リチウム ( $\text{Li}_{1.14}\text{Mn}_{1.86}\text{O}_4$ ) を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

## 【0027】

## (比較例4)

表1に示すように、比較例4では、正極活物質に半値幅変化が30%で、Li/Mn比が0.60であり、Mnの一部をAlで置換したマンガン酸リチウム ( $\text{Li}_{1.09}\text{Al}_{0.095}\text{Mn}_{1.805}\text{O}_4$ ) を用いた以外は実施例1と同様にして電池を作製した。

## 【0028】

## (試験)

次に、以上のように作製した実施例及び比較例の各電池について、初期の充放電試験をした後に、SOC100%から25°C、10Aの定電流で連続的に充電する過充電試験を実施し、異常が発生したときの電池表面の最高到達温度を測定すると共に、電池外観を観察した。過充電試験に供した各電池は、過充電により異常状態となり、発熱して電池表面温度が上昇する。これに伴い、電池内圧が上昇し、開裂弁11が開裂して電池内部のガスを外部に放出する。下表2に過充

電試験の試験結果を示す。

【0029】

【表2】

	過充電試験結果	
	電池表面温度 (°C)	白煙量
実施例 1	1 2 0	少
実施例 2	1 2 5	少
実施例 3	1 4 0	少
実施例 4	1 3 0	少
実施例 5	1 5 0	少
実施例 6	2 0 0	少
比較例 1	3 8 0	多
比較例 2	4 0 0	多
比較例 3	3 9 0	多
比較例 4	4 1 0	多

【0030】

表1及び表2に示したように、半値幅変化が25%以下で、Li/Mn比が0.55のマンガン酸リチウムを用いた実施例1～実施例3の各電池は、異常発生時の電池表面の最高到達温度がいずれも140°C以下であり、発生した白煙量も少なく、すなわち、穏やかで安全性に優れた電池である。これに対して、半値幅変化が25%を越えており、Li/Mn比が0.55のマンガン酸リチウムを用いた比較例1及び比較例2の各電池は、いずれも異常発生時の電池表面の最高到達温度が400°C付近まで上昇し、多量の白煙を激しく噴出した。

【0031】

また、半値幅変化が25%で、Li/Mn比が0.60のマンガン酸リチウムを用いた実施例4の電池は、異常発生時の電池表面の最高到達温度が130°Cで、白煙量も少なく、安全性に優れた電池であるのに対し、半値幅変化が32%で、Li/Mn比が0.60のマンガン酸リチウムを用いた比較例3の電池は、電池表面の最高到達温度が390°Cに達し、多量の白煙を激しく噴出した。

【0032】

更に、正極活物質にLi/Mn比が0.60で、Mnの一部をAlで置換したマンガン酸リチウム ( $\text{Li}_{1.09}\text{Al}_{0.095}\text{Mn}_{1.805}\text{O}_4$ ) を用い

た場合においても、半値幅変化が25%の実施例5の電池は、電池表面の最高到達温度が150°Cで、白煙量も少なく、安全性に優れた電池であるのに対し、半値幅変化が30%の比較例4の電池は、電池表面の最高到達温度が410°Cに達し、白煙を激しく噴出した。

## 【0033】

一方、正極活物質に半値幅変化が10%で、Li/Mn比が0.50のマンガ酸リチウムを用いた実施例6の電池は、発生した白煙量が少なく安全性に優れているが、電池表面の最高到達温度は200°Cとやや高くなった。

## 【0034】

以上の試験結果から、正極活物質に半値幅変化が25%以下のマンガ酸リチウムを用いた本発明の実施例1～実施例6の各電池は、異常時における電池の最高到達温度を低く抑えることができ、発生する白煙量も少なく、安全性に優れた電池であることが分かった。また、異常時における電池の最高到達温度を更に低く抑えるためには、正極活物質に用いるマンガ酸リチウムのLi/Mn比を0.55以上0.60以下とすることが好ましいことも判明した。

## 【0035】

なお、本実施形態では、Mnの一部をAlで置換したマンガ酸リチウムを例示したが、他の金属元素（例えば、Co、Ni、Fe、Cu、Cr、Mg、Zn、V、Ga、B、F等）で置換したマンガ酸リチウムを使用してもよい。

## 【0036】

また、上記実施形態では、EC、DMC、DECを混合した混合溶液にLiPF<sub>6</sub>を溶解した非水電解液を例示したが、一般的なりチウム塩を電解質とし、これを有機溶媒に溶解した非水電解液を用いてもよく、本発明は用いられるリチウム塩や有機溶媒には特に制限されない。例えば、電解質としては、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li等やこれらの混合物を用いることができる。また、有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスル

ホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル等、又はこれらの2種類以上を混合した混合溶媒を用いることができ、更に、混合配合比についても限定されるものではない。このような非水電解液を用いることにより電池容量の向上や寒冷地での使用にも適合させることが可能となる。

## 【0037】

また、本実施形態では、負極活物質に、晶質の炭素材料を用いた場合と比べて負極集電体への密着性に優れる非晶質炭素を用いた例を示したが、天然黒鉛や、人造の各種黒鉛材、コークスなどの炭素材料等を使用してもよく、その粒子形状についても、鱗片状、球状、繊維状、塊状等、特に制限されるものではない。このような炭素材を負極活物質に用いると、断面渦巻き状に捲回して電極群を形成するときの可とう性に優れ、負極からの負極活物質層の剥離離脱を防止することができる。

## 【0038】

更に、本実施形態では、円筒型電池について例示したが、本発明は電池の形状についても限定されず、角形、その他の多角形の電池にも適用可能である。また、本発明の適用可能な構造としては、上述した電池容器に電池蓋がカシメによって封口されている構造の電池以外であっても構わない。このような構造の一例として正負外部端子が電池蓋を貫通し、電池容器内で軸芯を介して正負外部端子が押し合っている状態の電池を挙げることができる。

## 【0039】

## 【発明の効果】

上述したように、本発明によれば、電池異常時にマンガン酸リチウムからのマンガン溶出及び酸素放出が抑制されるので、マンガン-酸素の分解反応に伴って生じる発熱量を減少させることができ、異常時でも安全性を確保可能なりチウム二次電池を得ることができる、という効果を奏する。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

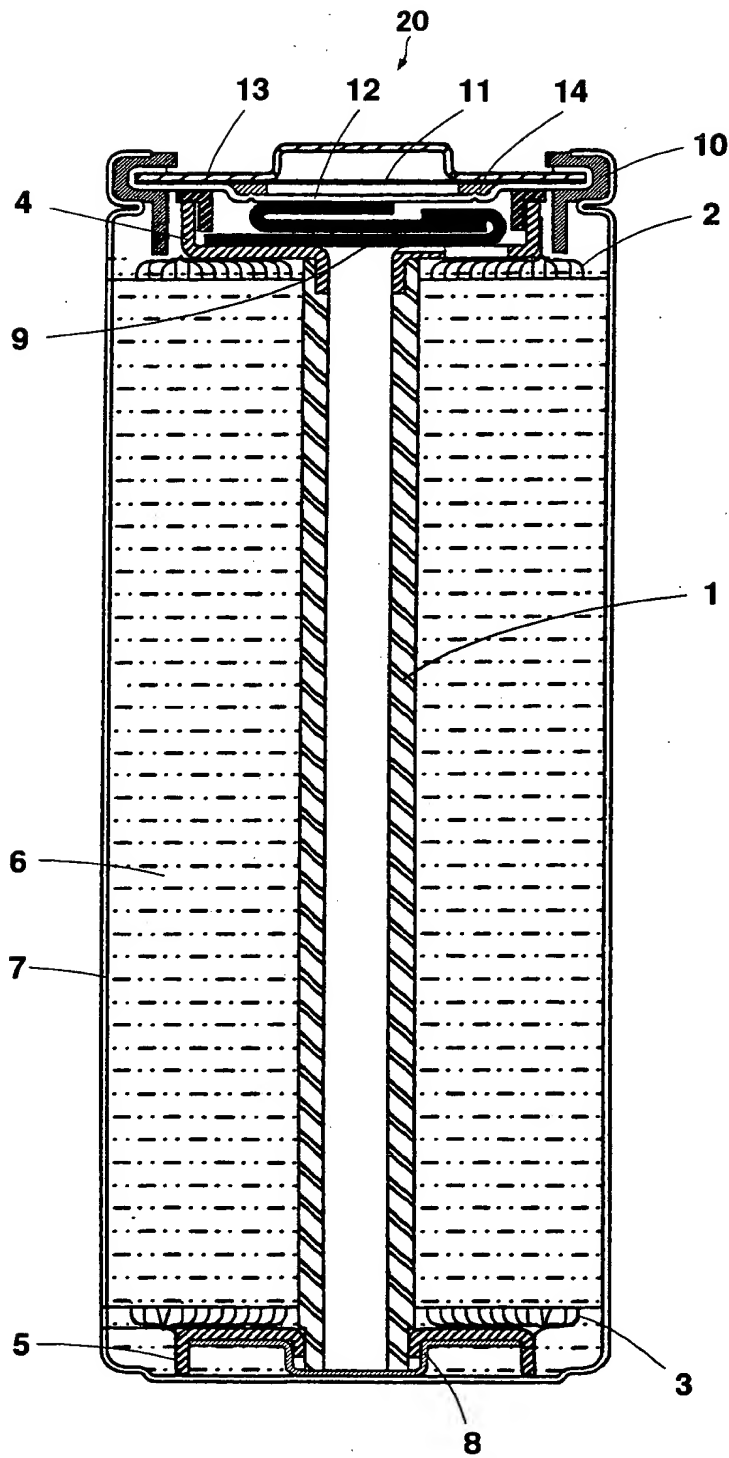
本発明が適用可能な実施形態の円筒型リチウム二次電池の断面図である。

## 【符号の説明】

- 6 電極群
- 7 電池容器
- 1 0 電池蓋（電池容器の一部）
- 1 1 開裂弁（内圧開放機構）
- 2 0 円筒型リチウム二次電池（リチウム二次電池）

【書類名】 図面

【図 1】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 異常時でも安全性を確保することができるリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 正極活物質に充電状態0%乃至100%間のX線回折による主要回折線の半値幅変化を25%以下としたマンガン酸リチウムを用い、負極活物質に非晶質炭素を用いた。マンガン酸リチウムのスピネル結晶性の低下が抑制され熱的に安定な構造となり、電池異常時にマンガン酸リチウムからのマンガン溶出及び酸素放出が抑制され、マンガン-酸素の分解反応に伴って生じる発熱量を減少させることができる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001203]

1. 変更年月日 1996年 7月 3日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都中央区日本橋本町2丁目8番7号

氏 名 新神戸電機株式会社